

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  
POLI(VINILPIRIDINAS)/ÁCIDOS: ESTUDOS  
ESPECTROSCÓPICOS, TÉRMICOS E DE  
CONDUTIVIDADE PROTÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química  
Bacharelado, semestre de 2008/2  
Disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado

Coordenadora de Estágio: Inês Maria Costa Brighente  
Orientador de Estágio: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires  
Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto Bertolino

**ALUNO:** Aline Cristiane dos Ouros

**Florianópolis, Novembro de 2008.**

*Dedico este trabalho aos meus pais que  
sempre me apoiaram, estiveram presentes e  
acreditaram em meu potencial, me  
incentivando na busca de novas realizações.*

*"Creio invencivelmente que a ciência e a paz  
trunfarão da ignorância e da guerra, que os  
povos chegarão a um acordo não para  
destruir, mas para construir, e que o futuro  
pertencerá aos que mais tiverem trabalhado  
para aliviar o sofrimento humano".*

*Pasteur*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me dar a força interior e coragem para concluir este curso e a perseverança de não desistir nunca.

Aos meus familiares, Silvana minha mãe, Cláudio meu pai, Gabriel e Talita meus irmãos, e todos os outros parentes que sempre me incentivaram e apoiaram durante toda esta etapa da minha vida e em todas as outras, agradeço do fundo do meu coração, pois este incentivo foi fundamental pra esta conquista.

Ao Felipe pelo seu carinho, apoio e por estar presente nos momentos difíceis, me ajudando a ter forças para superá-los.

Ao professor Alfredo pela amizade, paciência e pela a orientação neste trabalho.

Ao professor José Roberto Bertolino pela amizade, paciência e dedicação durante este trabalho, mas principalmente pelo exemplo de profissional que sempre levarei em minha vida profissional.

Às doutorandas Paula e Maria Alice pelo apoio e ajuda nos momentos que precisei.

Aos meus grandes amigos de Jundiaí, que até hoje fazem parte da minha vida.

A todos os amigos que fiz durante esses quatro anos, em especial a Nataly, Juan, Simone e Ludmila pelas trocas de emoções, conhecimentos, risadas e principalmente pela valiosa amizade durante esse tempo.

A todos os colegas e amigos do POLIMAT pela companhia e apoio na realização deste trabalho.

A UFSC e a todos os professores do departamento de Química, que me transmitiram os seus conhecimentos ao longo desses anos.

Ao CNPq/PIBIQ pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	XI
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	X
RESUMO	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Polímeros	2
2.2. Filmes Polímero-Ácido	3
2.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	4
2.4. Análise Térmica	5
2.4.1. Termogravimetria (TGA)	5
2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	6
2.5. Medidas de Resistividade Elétrica	6
2.6. Medidas de Condutividade Protônica	7
2.7. Células a Combustível e Membrana de Troca Iônica	7
3. OBJETIVOS	9
3.1. Objetivos Gerais	9
3.2. Objetivos Específicos	9
4. MATERIAIS E MÉTODOS	10
4.1. Materiais	10
4.2. Preparação dos filmes	10
4.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	11
4.4. Análises Termogravimétricas (TGA)	11
4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	12
4.6. Medidas de Resistividade Elétrica	12

<b>4.7. Testes de Solubilidade e Umidade Relativa</b>	<b>13</b>
<b>4.8. Medidas de Condutividade Protônica</b>	<b>13</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>16</b>
<b>5.1. Espectroscopia Vibracional</b>	<b>16</b>
<b>5.2. Análise Térmica</b>	<b>20</b>
<b>5.3. Testes de Solubilidade</b>	<b>23</b>
<b>5.4. Condutividade Elétrica</b>	<b>24</b>
<b>5.5. Condutividade Protônica</b>	<b>25</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>26</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>29</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Estrutura química da unidade monomérica: poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP).	1
<b>Figura 2</b>	Ilustração dos arranjos macromoleculares - (A) cristalino, (B) semicristalino, (C) amorfo.	3
<b>Figura 3</b>	Interação do ácido fosfórico com- (A) P4VP, (B) P2VP.	4
<b>Figura 4</b>	Representação de uma curva termogravimétrica típica com uma única etapa de perda de massa.	5
<b>Figura 5</b>	Representação de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DCS).	6
<b>Figura 6</b>	Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEMFC.	8
<b>Figura 7</b>	(a) Vista de lado do arranjo experimental para o método do eletrômetro. O anel de segurança possui a função de diminuir as perdas de corrente devido à resistência do contato amostra / equipamento; (b) Parte inferior vista de cima; (c) Esquema geral.	13
<b>Figura 8</b>	Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.	14
<b>Figura 9</b>	Espectro vibracional na região do infravermelho para o polímero P2VP e para os ácidos indicados nas proporções 1:1.	17
<b>Figura 10</b>	Espectro vibracional para o polímero P4VP e filmes P4VP/ácido oxálico nas proporções indicadas.	18
<b>Figura 11</b>	Espectro vibracional para o polímero P2VP e filmes P2VP/ácido oxálico nas proporções indicadas.	19
<b>Figura 12</b>	Espectro vibracional para o polímero P2VP e para filmes P2VP/ácido fosfórico nas proporções indicadas.	19
<b>Figura 13</b>	(A) Curvas termogravimétricas para o polímero P2VP e P2VP/ácido oxálico em diversas proporções. (B) Derivadas das curvas termogravimétricas.	21
<b>Figura 14</b>	(A) Curvas termogravimétricas para o polímero P2VP e P2VP/ácido oxálico em diversas proporções e (B) Derivadas das curvas termogravimétricas	21

- Figura 15** Curva de calorimetria de varredura diferencial para o polímero P2VP. 22
- Figura 16** Curvas de calorimetria de varredura diferencial para os filmes formados entre P2VP e ácido oxálico em diversas proporções. 23



**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1	Ácidos utilizados no desenvolvimento do trabalho.	10
Tabela 2	Composições dos filmes obtidos.	11
Tabela 3	Valores obtidos pelo método de medida de condutividade elétrica.	24
Tabela 4	Valores obtidos pelos testes de solubilidade.	24
Tabela 5	Valores obtidos pelo método de condutividade protônica.	25

**ÍNDICE DE ABREVIATURAS**

<b>P2VP</b>	Poli(2-vinilpiridina)
<b>P4VP</b>	Poli(4-vinilpiridina)
<b>PEEK</b>	poli(éter éter cetona)
<b>PEMFC</b>	Polymer electrolyte membrane fuel cell
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>TGA</b>	Termogravimetria
<b>DTGA</b>	Derivada da curva de TGA
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura de cristalização
<b>T<sub>f</sub></b>	Temperatura de fusão
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>U.R.</b>	Umidade relativa
<b>ECS</b>	Eletrodo de calomelano saturado
<b>R</b>	Resistência
<b><math>\rho</math></b>	Resistividade
<b><math>\kappa</math></b>	Condutividade
<b>R<sub>cel</sub></b>	Resistência da célula
<b>R<sub>m</sub></b>	Resistência da membrana
<b>R<sub>elt</sub></b>	Resistência do eletrólito

## RESUMO

O trabalho consiste no estudo dos espectros vibracionais na região do infravermelho, das curvas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial para os filmes formados com poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e ácidos. Preliminarmente se estudou a formação dos filmes com o polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP), através dos espectros vibracionais. Os filmes de P2VP obtidos em meio de ácido fosfórico e ácido oxálico mostraram-se mais adequados para os objetivos do estudo, principalmente devido as suas características físicas, como higroscopicidade e maleabilidade. Também foram realizados estudos de condutividade protônica e elétrica, no sentido de investigar a adequação desses filmes para utilização em células a combustível.

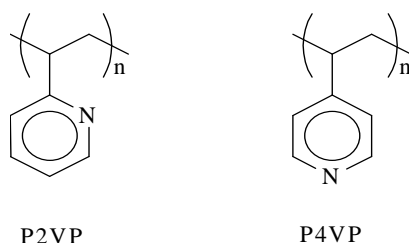
Os espectros vibracionais dos filmes na região do infravermelho mostraram um deslocamento da banda de estiramento CN do anel piridínico, para maiores números de onda, sendo que o deslocamento observado é dependente da natureza e concentração do ácido.

As curvas de termogravimetria indicaram a presença de água nos filmes e uma redução na temperatura onde se inicia a degradação térmica dos filmes, quando comparados ao polímero puro, mostrando que os filmes são estáveis até temperaturas da ordem de 200 °C. As curvas de calorimetria diferencial mostraram uma variação na temperatura de transição vítrea para valores menores quando comparadas com a transição vítrea do polímero puro, esta variação é dependente da natureza e quantidade de ácido presente nos filmes.

As medidas de condutividade elétrica mostraram que os filmes conduzem pouca eletricidade. Os filmes são solúveis em água e em misturas água/etanol e insolúveis em etanol, podendo ser exposto, sem alteração do mesmo em umidade relativa de no máximo 57 % . A condutividade protônica dos filmes aumentou conforme a quantidade de ácido presente no filme é aumentada e, para proporção de P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1:1, a condutividade protônica é da ordem de 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>.

## 1) INTRODUÇÃO

As poli(vinilpiridinas) possuem um caráter de base de Lewis bastante acentuado, o que se deve a presença do átomo de nitrogênio incorporado ao anel aromático. Este nitrogênio pode doar densidade eletrônica a espécies com orbitais vazios capazes de receber um par de elétrons, os ácidos de Lewis. Por esta razão, estes polímeros têm sido largamente utilizados como componente de misturas poliméricas onde interações fortes do tipo ácido-base são predominantes. A fórmula estrutural da unidade monomérica é apresentada na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura química da unidade monomérica: poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP).

O estudo das propriedades de filmes poliméricos de elevada massa molar formados em meio ácido pela interação do próton com átomos doadores de elétrons, tal como o nitrogênio em poli(vinilpiridinas), tem sido considerado, principalmente devido ao potencial de aplicação como membranas de condução protônica para utilização em células a combustível do tipo PEMFC – *polymer electrolyte membrane fuel cell*.<sup>1</sup> A modificação química de polímeros comerciais, como por exemplo a nitração e sulfonação de poli(éter éter cetona) [PEEK] também tem sido estudado para este fim.<sup>2,3</sup>

A produção altamente eficiente de energia a partir de fontes renováveis com praticamente nenhuma emissão de poluentes não é uma meta para um futuro muito distante. A tecnologia de célula a combustível está tornando realidade esta visão. Entretanto, um significativo desenvolvimento ainda deve ser atingido para tornar a célula a combustível tecnicamente e economicamente competitiva.<sup>4</sup> Entre os diferentes tipos de células a combustível, a PEMFC é a principal escolha das indústrias automotivas devido,

principalmente, à sua conveniente temperatura de operação, e à possibilidade de utilização de ar como oxidante médio.<sup>4</sup>

Por anos, os estudos de membranas com aplicação em células a combustível de eletrólito polimérico concentrou-se principalmente no Nafion<sup>®</sup>, pois este combina as exigências de condutividade protônica e estabilidade química. Entretanto, para fazer a célula a combustível ser realmente competitiva, deve-se desenvolver membranas que apresentem menor custo e melhores condições operacionais que o Nafion<sup>®</sup> apresenta, uma vez que este apresenta limitações devido à desidratação, quando utilizadas em operação acima de 100 °C, e envenenamento por monóxido de carbono (CO), quando hidrogênio de alto grau de pureza não é utilizado.<sup>4</sup>

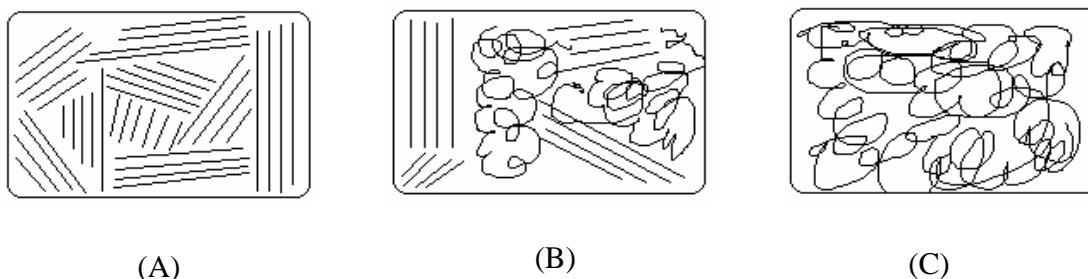
## **2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Polímeros**

A ciência dos polímeros surgiu como uma disciplina de ciências dos materiais. O termo “polímeros” vem do grego (“muitas partes”). Polímeros caracterizam-se pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos ligados uns aos outros em quantidades suficientes para fornecer um conjunto de propriedades que não variam acentuadamente com a adição ou a remoção de uma ou algumas unidades constitucionais.<sup>5,6</sup> As macromoléculas, como são denominados os polímeros, ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Essas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras; a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante.<sup>5</sup>

Um comportamento característico de soluções poliméricas é o de se observar a formação de filmes mediante a evaporação do solvente, diferentemente das soluções de substâncias sólidas de baixa massa molar que, por evaporação geram cristais ou pós.<sup>5</sup>

Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua cristalinidade, estas estão representadas esquematicamente na Figura 2. Polímero cristalino é aquele em que as cadeias poliméricas estão arranjadas de tal forma que resulta numa estrutura regular repetitiva rigidamente empacotada, formando uma estrutura altamente ordenada como pode ser vista na Figura 2(A). Semicristalino quando as moléculas apresentam empacotamento regular, ordenado, em determinadas regiões. Como pode ser esperado, este comportamento é mais comum em polímeros lineares, devido a sua estrutura regular como mostra a Figura 2(B). E amorfo quando as moléculas estão orientadas aleatoriamente e entrelaçadas (lembram um prato de *espaguete* cozido) como exibida na Figura 2(C). Os polímeros amorfos são, geralmente, transparentes.<sup>7</sup>

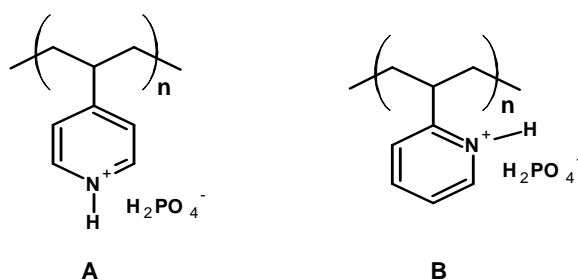


**Figura 2** - Ilustração dos arranjos macromoleculares - (A) cristalino, (B) semicristalino, (C) amorfo.

## 2.2. Filmes Polímero-Ácido

Polímeros contendo átomos doadores de elétrons em sua cadeia podem interagir com o íon hidrogênio e, dependendo do ácido utilizado, formar sais relativamente estáveis como filme polimérico ou sólido. Polímeros, tais como poli(4-vinilpiridina) (P4VP), poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e polivinilimidazol (PVI) são exemplos de polímeros que podem ser

usados para este fim.<sup>1</sup> Filmes desses polímeros mostraram ser bons condutores de próton e estáveis termicamente até temperaturas da ordem de 200 °C. Um aspecto importante a ser destacado é a dependência das propriedades dos filmes formados com a natureza do ácido utilizado principalmente no que diz respeito à força do ácido, presença de moléculas de água e efeitos estéreis da cadeia polimérica. Na Figura 3, a interação do ácido fosfórico com os polímeros P4VP (A) e P2VP (B) é representada em termos da formação do par iônico.



**Figura 3** - Interação do ácido fosfórico com- (A) P4VP, (B) P2VP.

### 2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional é uma ferramenta poderosa na elucidação de estruturas de compostos, bem como no estudo da interação entre moléculas. A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre, então, por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da radiação infravermelha, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma.<sup>8</sup>

O espectro vibracional é, portanto, uma característica da estrutura da molécula, e o comportamento das bandas vibracionais fundamentais é um fator importante na elucidação de interações intermoleculares, principalmente em termos de deslocamentos observados nos espectros. Bandas de absorção associadas aos grupos funcionais que permitem a interação

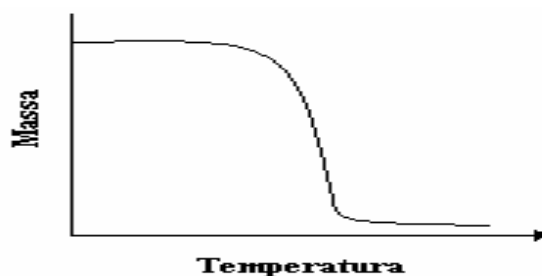
entre moléculas ou íons, como por exemplo, de estiramento dos grupos – OH observadas entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  e estiramentos – NH entre 3200 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  comumente fornecem informações importantes acerca da estrutura.<sup>9</sup>

## 2.4. Análise térmica

O termo *Análise Térmica* é usado para um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. Ela possibilita caracterizar qualitativamente um grande número de materiais em uma larga faixa de temperatura.<sup>10</sup>

### 2.4.1. Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica térmica onde a massa da amostra é registrada em função da temperatura ou tempo. Um exemplo de termogravimetria é a que descreve o processo quando a amostra é aquecida com um programa de temperatura predeterminado, de variação de temperatura em função do tempo, preferencialmente de forma linear.<sup>11</sup> A Figura 4 mostra uma curva termogravimétrica típica. As curvas de termogravimetria são muito úteis no estudo da estabilidade térmica de compostos, bem como acerca dos mecanismos de degradação.

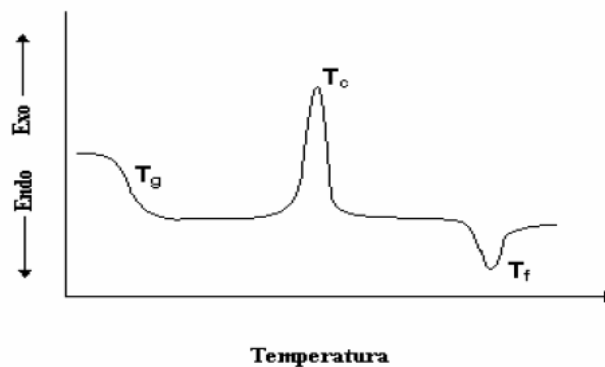


**Figura 4** – Representação de uma curva termogravimétrica típica com uma única etapa de perda de massa.



### 2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial - DSC (do inglês Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica onde a diferença de temperaturas ( $T(\text{amostra}) - T(\text{referência})$ ) é registrada em função da temperatura do sistema, à medida que a amostra é aquecida ou arrefecida, a uma velocidade constante.<sup>12</sup> Através da técnica de DSC pode-se determinar a temperatura de fusão ( $T_f$ ) que se caracteriza como um pico endotérmico resultante da absorção de calor pela amostra e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) caracterizada por um pico exotérmico, no qual ocorre a liberação de calor pela amostra. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é acompanhada de variação na capacidade calorífica da amostra, juntamente com variações dimensionais e viscoelásticas.<sup>13</sup> A figura 5 mostra uma curva de calorimetria exploratória diferencial típica.



**Figura 5** - Representação de uma curva obtida por calorimetria exploratória diferencial (DCS).

### 2.5. Medidas de Resistividade Elétrica

Dentre as muitas propriedades físicas da matéria, as propriedades elétricas são importantes tanto do ponto de vista acadêmico, para o entendimento do comportamento fundamental da matéria, quanto do ponto de vista tecnológico, para o desenvolvimento destinado à obtenção e caracterização de novos materiais.

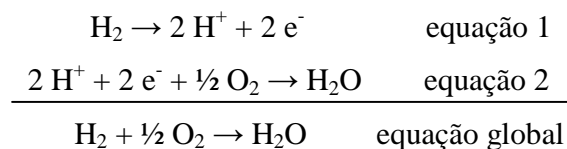
De fato, a resistência elétrica ( $R$ ), é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga, sujeitos à ação de um campo elétrico, ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado “corpo”, sendo dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído. Por outro lado, resistividade elétrica ( $\rho$ ), é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga, porém, é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado.<sup>14</sup>

## **2.6. Medidas de Condutividade Protônica**

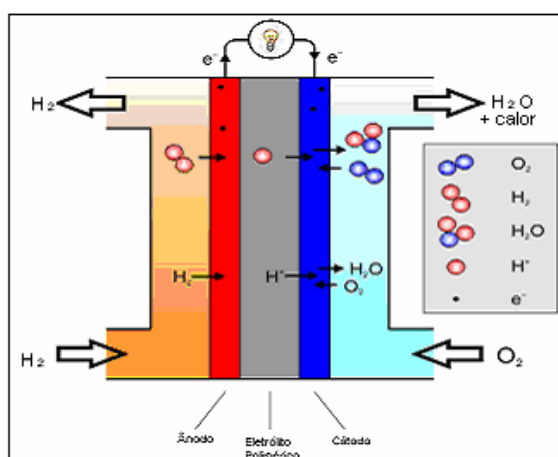
A aplicação de membranas de eletrólitos poliméricos em células combustíveis requer que dois fatores principais estejam relacionados à condutividade apresentada por esses materiais: hidratação e espessura. A hidratação está diretamente relacionada ao transporte de prótons, onde maiores valores de condutividade protônica são alcançados com maiores níveis de hidratação. Numa membrana o nível de hidratação deve ser suficiente para manter o seu desempenho em temperaturas mesmo acima de 100 °C, uma vez que na presença de água as espécies condutoras se encontram solvatadas facilitando o mecanismo de “salto” dos prótons. Valores baixos de espessura implicam em menor resistência da membrana (refletindo em aumento da condutividade), menores custos e hidratação mais rápida.<sup>15</sup>

## **2.7. Células a Combustível e Membrana de Troca Iônica**

O princípio desta tecnologia é a produção de eletricidade através de uma reação eletroquímica, que envolve a oxidação do combustível no ânodo produzindo prótons (equação 1), que são transportados para o cátodo reagindo com o oxigênio e formando água (equação 2), conforme mostradas a seguir:



A membrana desempenha um papel decisivo como eletrólito para o transporte de prótons e ainda como barreira para evitar o contato direto entre combustível e oxigênio.<sup>4</sup> O esquema de uma célula combustível que opera com membranas de eletrólitos poliméricos está mostrado na Figura 6.



**Figura 6** - Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

### **3) OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos Gerais**

Este trabalho tem como objetivo o preparo e o estudo das propriedades micro e macroscópicas de filmes de poli(vinilpiridinas)/ ácido fosfórico e poli(vinilpiridinas)/ácido oxálico para possível aplicação como membranas de células a combustível.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Preparar os filmes de poli(2-vinilpiridina) (P2VP) ou poli(4-vinilpiridina) (P4VP) com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ou ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).
- Caracterizar os filmes através da técnica espectroscópica na região do infravermelho.
- Avaliar a estabilidade térmica das cadeias poliméricas dos filmes através das técnicas de termogravimetria e calorimetria de varredura diferencial.
- Estudar o comportamento de condutividade elétrica e protônica dos filmes, para possíveis aplicações como membranas em estudos de células a combustível.

## 4) MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Nesse trabalho foram utilizados os polímeros poli (2-vinilpiridina) (P2VP) e poli(4-vinilpiridina) (P4VP), reagentes comerciais produzidos pela Scientific Polymer Products, com massa molar média de  $200.000 \text{ g. mol}^{-1}$  e se caracterizam como polímeros amorfos.

Os ácidos utilizados no trabalho estão relacionados na Tabela 1, juntamente com suas procedências. Todos os reagentes utilizados foram utilizados como adquiridos, sem prévia purificação.

**Tabela 1.** Ácidos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

ÁCIDOS	FABRICANTE
Ácido Sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ )	Reagen
Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ )	Grupo Química
Ácido Clorídrico ( $\text{HCl}$ )	Reagentes Analíticos Dinâmica
Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	Grupo Química
Ácido Oxálico Diidratado ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Reagen

### 4.2. Preparação dos filmes

Os filmes polímero-ácido foram preparados em várias razões mol/mol, com relação à unidade monomérica do polímero. As concentrações dos ácidos, bem como dos polímeros, com relação à unidade monomérica, estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Composições dos filmes obtidos.

Ácido (mmol)	polímero (mmol)	Razões preparadas P2VP ou P4VP/ácido (mol/mol)
5	5	1:1
2,5	5	2:1
1,7	5	3:1
1	5	4:1
0,6	5	8:1
0,5	5	10:1

Os polímeros (0,50 g) foram dissolvidos em 15 mL de solução do ácido correspondente, na concentração desejada, de forma a ter a proporção indicada na Tabela 2. As soluções foram mantidas sob agitação até a completa dissolução. Os filmes foram preparados a partir dessas soluções por evaporação à temperatura ambiente. Depois de secos foram retirados das placas e caracterizados.

#### **4.3. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho**

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin–Elmer modelo 16 PC, a partir dos filmes obtidos. No caso da impossibilidade de se ter filmes suficientemente finos para obtenção dos espectros, procedeu-se a obtenção dos filmes diretamente entre placas de silício e posteriormente os espectros vibracionais.

#### **4.4. Análises Termogravimétricas (TGA)**

As curvas de termogravimetria foram obtidas num equipamento Shimadzu TGA-50. Foram utilizadas massas entre 5,0 e 10,0 mg com taxas de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da

temperatura ambiente até 600 °C, em um porta amostra de platina com fluxo de nitrogênio de 100 mL min<sup>-1</sup>.

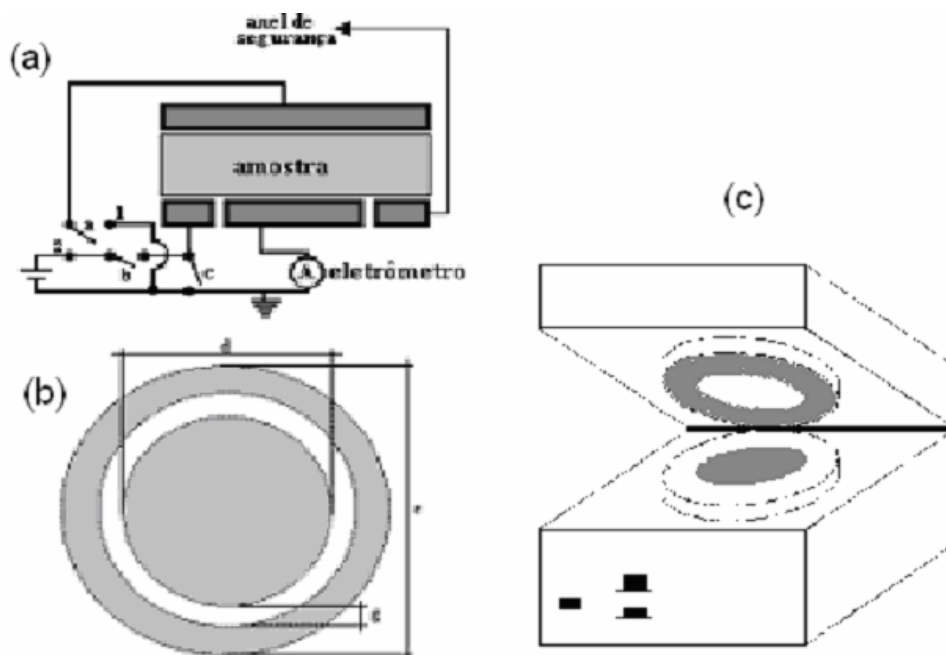
#### **4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Os experimentos foram realizados num equipamento Shimadzu DSC-50. Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera inerte de gás nitrogênio e a  $T_g$  obtida no ponto médio da mudança de estados líquido e vítreo. Para se eliminar a história térmica das amostras, foram realizados choques térmicos, sendo as amostras aquecidas até 150 °C e posteriormente resfriadas em nitrogênio líquido. Em etapa posterior o aquecimento foi efetuado até 250 °C a uma velocidade de 20 °C min<sup>-1</sup>.

#### **4.6. Medidas de Resistividade Elétrica**

Para medir a condutividade elétrica dos filmes foi utilizado o método de duas pontas (ou método do eletrômetro) através do eletrômetro Keithley 6517A. É um método padrão, recomendado pela ASTM (D257-99) quando o material a ser analisado possui uma alta resistência elétrica (geralmente em torno de  $10^9 \Omega$ ), o que conseqüentemente requer a detecção de valores de corrente elétrica muito baixos.<sup>14</sup>

Foram medidas as condutividades volumétrica e superficial utilizando uma célula modelo Keithley 8009 Resistivity Test Fixture, representado na Figura 7. Este método foi utilizado devido à possibilidade de detecção de valores de correntes muito baixas. A medida é feita diretamente medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra, sob a ação de um campo elétrico. O método permite a medida das condutividades volumétrica e superficial. Todas as medidas foram realizadas em um ambiente com umidade controlada em 43% ( $\pm 3\%$ ).



**Figura 7** – (a) Vista lateral do arranjo experimental para o método do eletrômetro. O anel de segurança possui a função de diminuir as perdas de corrente devido à resistência do contato amostra / equipamento; (b) Parte inferior vista de cima; (c) Esquema geral.

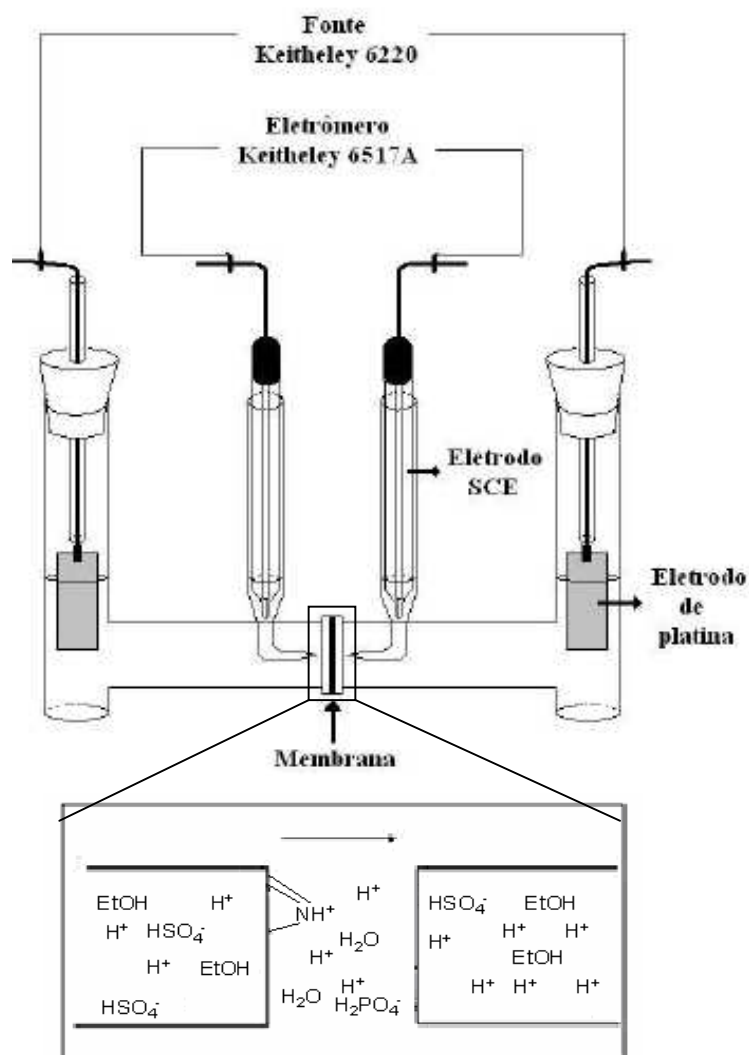
#### 4.7. Testes de Solubilidade e Umidade Relativa

Os testes de solubilidade foram feitos adicionando água ou etanol aos filmes, sob agitação. Testou-se também a solubilidade do filmes com proporções de água/etanol: 20:80; 15:85; 10:90 (mol/mol). Fez-se ainda, testes de umidade relativa submetendo o filme à umidade relativa 100 % e 57 %.

#### 4.8. Medidas de Condutividade Protônica

A Figura 8 mostra um esquema da célula eletroquímica de vidro utilizada na análise.<sup>16</sup>





**Figura 8** – Figura esquemática da célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de condutividade protônica.

Foram utilizados como eletrodo de trabalho duas placas de platina, conectadas a uma fonte de força Keithley 6220. Os eletrodos ficaram imersos em solução ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em etanol, e foram aplicadas correntes que variaram de  $0,001 \text{ mA}$  a  $10 \text{ mA}$ . Dois eletrodos de calomelano saturado (ECS) foram utilizados como eletrodos de referência. Os eletrodos foram colocados a uma distância fixa das membranas, por capilares de Luggin e conectados a um eletrômetro Keithley 6517A, obtendo assim a medida de diferença de potencial, através dos eletrodos, entre os dois compartimentos da célula. Ao se aplicar uma corrente há um fluxo de prótons entre os compartimentos que faz com haja uma diferença de potencial entre os dois compartimentos que é detectada através dos eletrodos de referência.

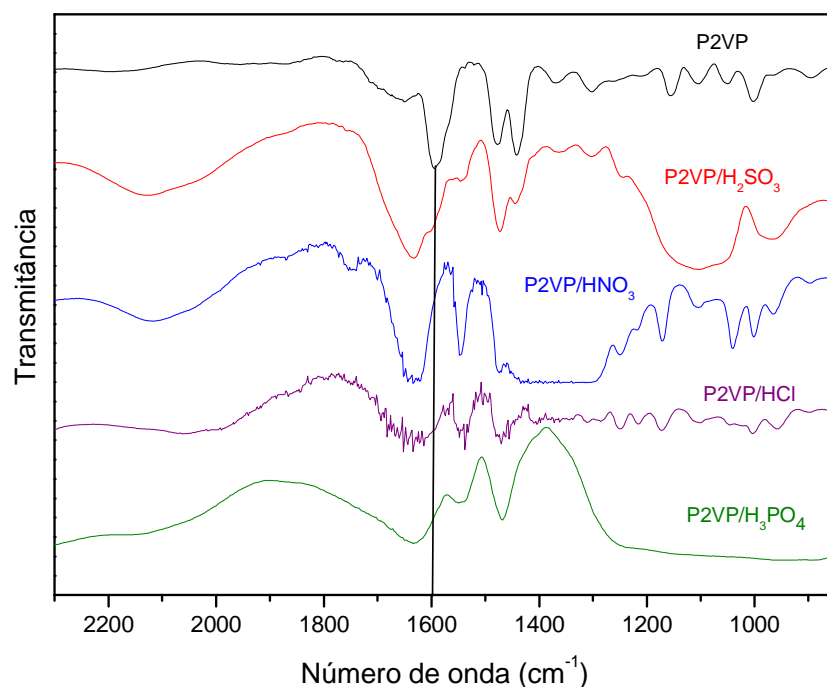
O coeficiente angular obtido do gráfico da diferença de potencial versus a corrente aplicada fornece a resistência da célula ( $\Delta E = IR_{cel}$ ). A resistência da membrana é definida pela diferença entre a resistência da célula e do eletrólito, medida sem a presença da membrana ( $R_m = R_{elt} - R_{cel}$ ). A resistência da área da membrana foi calculada multiplicando a resistência da membrana pela área da membrana ( $2,54 \text{ cm}^2$ ) que ficou em contato com a solução ( $R_A = R_m \cdot A$ ), e a razão deste valor pela espessura da membrana nos fornece a resistividade da membrana ( $\rho = R_A/L$ , onde L é a espessura). A condutividade da membrana é o inverso do valor da resistividade da mesma ( $\kappa = L/R_A$ ).

## 5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes P2VP/ácido com ácido fosfórico mostraram-se mais adequados aos estudos, devido as suas características de higroscopicidade e rigidez, ao passo que os filmes com os demais ácidos mostraram-se muito higroscópicos e pouco maleáveis, até por se apresentarem delíquescientes. Os filmes P4VP/ácidos mostraram-se muito higroscópicos e pouco maleáveis, com exceção do obtido com ácido oxálico.

### 5.1. Espectroscopia Vibracional

Na Figura 9 estão mostrados os espectros na região do infravermelho para os filmes P2VP/ácido. A protonação dos átomos de nitrogênios piridínicos provoca o deslocamento da banda de estiramento CN de  $1598\text{ cm}^{-1}$  no polímero puro para maiores números de onda, alcançando um valor máximo em  $1637\text{ cm}^{-1}$  para o filme P2VP/ácido fosfórico com uma relação polímero/ácido de 1:1 (mol/mol). Outras bandas proeminentes nos espectros são devidas à presença de grupos específicos dos ácidos, como nitrato, hidrogenofosfato e sulfônico e provocam o aparecimento de bandas muito largas no espectro, devido ao fato desses grupos estarem presentes em alta concentração nos filmes.

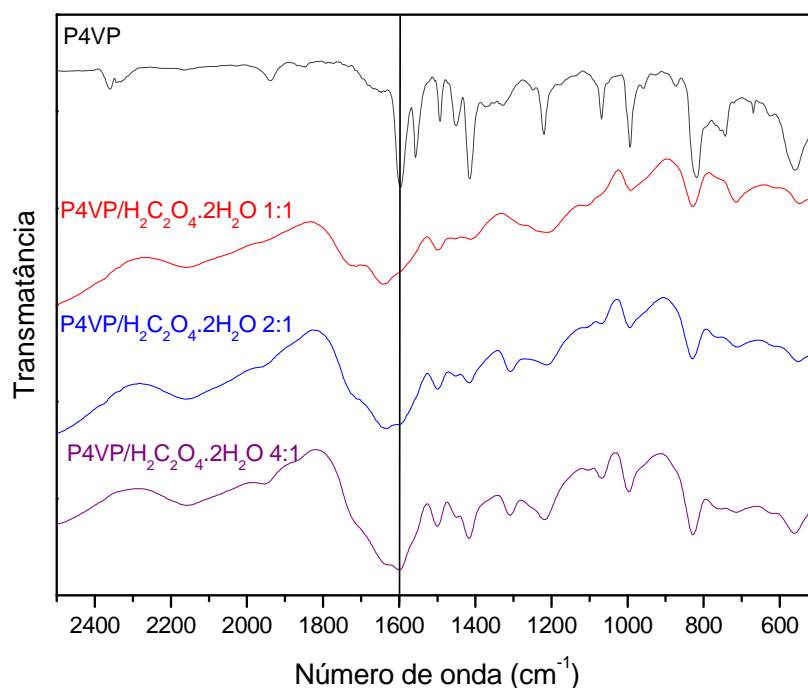


**Figura 9** – Espectro vibracional para o polímero P2VP e filmes P2VP/ácido nas proporções 1:1.

Considerando as características físicas, principalmente com relação a maleabilidade do filme, e também a higroscopicidade, optou-se por estudar as propriedades dos filmes obtidos com P2VP/ácido fosfórico, P2VP/ácido oxálico e P4VP/ácido oxálico. Os ácidos fosfórico ( $pK_{1a} = 2,15$ )<sup>17</sup> e oxálico ( $pK_{1a} = 1,25$ )<sup>17</sup> mostraram-se adequados a permitir a solubilização do polímero através da protonação do átomo de nitrogênio do anel piridínico, e também quanto a retenção de moléculas de água nos filmes de forma a não prejudicar a maleabilidade dos mesmos. Cabe ressaltar ainda que esforços para obtenção de filmes dos polímeros com ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfuroso resultaram em filmes muito higroscópicos, de difícil manuseio, o que os torna pelo menos nesse momento, de características não apropriadas para os objetivos do estudo.

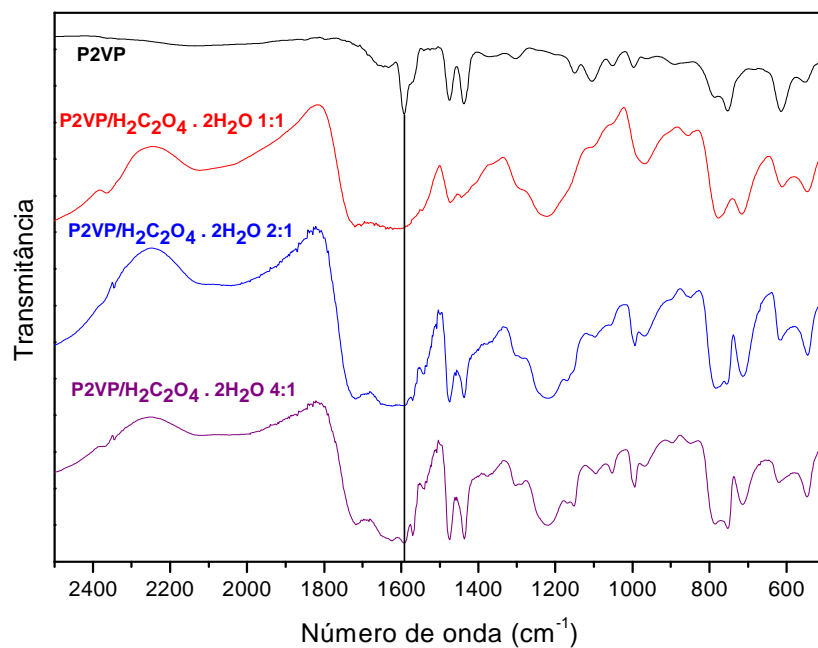
A interação polímero/ácido, pela protonação do átomo de nitrogênio da piridina, provoca alterações na distribuição de densidade eletrônica no anel piridínico, consequentemente provocando alterações em ordens de ligações e deslocamentos de bandas vibracionais fundamentais do polímero.

Na Figura 10 estão mostrados os espectros vibracionais para o polímero poli (4-vinilpiridina) (P4VP) e filmes P4VP/ácido oxálico, formados em diferentes proporções do ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). A protonação dos átomos de nitrogênios piridínicos, provoca o deslocamento da banda de estiramento CN de  $1600\text{ cm}^{-1}$  no polímero puro para maiores números de onda. No entanto, nesses espectros há sobreposição com bandas vibracionais de estiramento CO do grupo oxalato, e uma análise mais detalhada fica prejudicada.

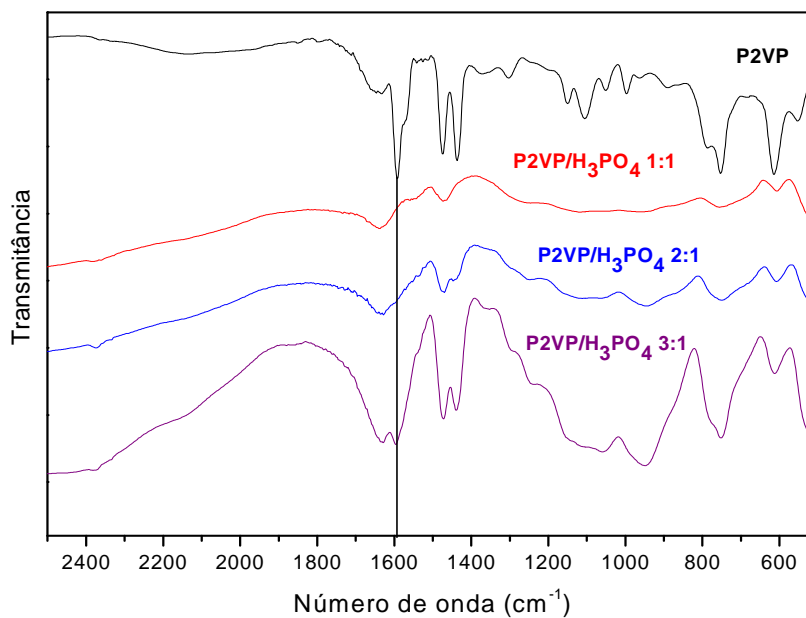


**Figura 10** – Espectro vibracional para o polímero P4VP e filmes P4VP/ácido oxálico nas proporções indicadas.

Nos espectros das Figuras 11 e 12 estão mostrados os espectros vibracionais para o polímero P2VP e filmes formados entre P2VP/ácido oxálico e P2VP/ácido fosfórico respectivamente.



**Figura 11** – Espectro vibracional para o polímero P2VP e filmes P2VP/ácido oxálico nas proporções indicadas.



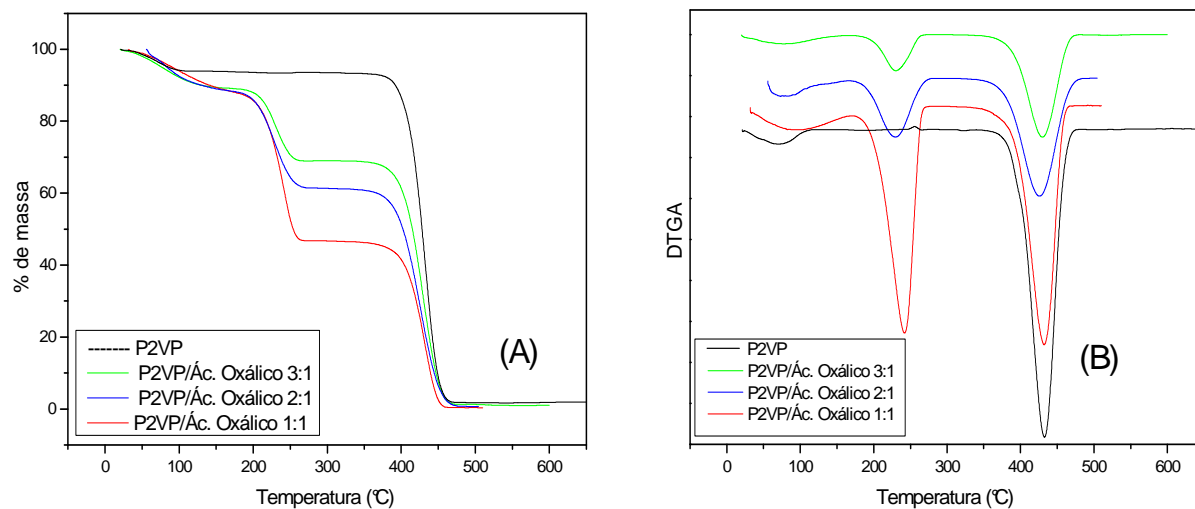
**Figura 12** – Espectro vibracional para o polímero P2VP e para filmes P2VP/ácido fosfórico nas proporções indicadas.

Da mesma forma que o observado para o filme P4VP/ácido oxálico os espectros vibracionais para os filmes P2VP/ácido oxálico apresentaram bandas na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  muito largas, dificultando a atribuição da banda relativa ao estiramento CN. Os espectros vibracionais dos filmes P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mostraram que há um deslocamento da banda de estiramento CN do anel da piridina para maiores números de onda a medida que a concentração do ácido aumenta, o que é característico de uma interação do íon H<sup>+</sup> com o nitrogênio, formando o respectivo sal. As bandas vibracionais relativas aos ânions gerados pela dissociação do ácido fosfórico e oxálico apresentam-se no espectro em forma alargada e poderiam ser analisadas, com a inclusão de espectros Raman, o que poderia auxiliar na elucidação das interações nesses compostos. Para a proporção P2VP/ácido fosfórico 3:1, observam-se duas bandas no espectro, em  $1598$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas como sendo relativas aos estiramentos CN para anéis protonados e desprotonados.

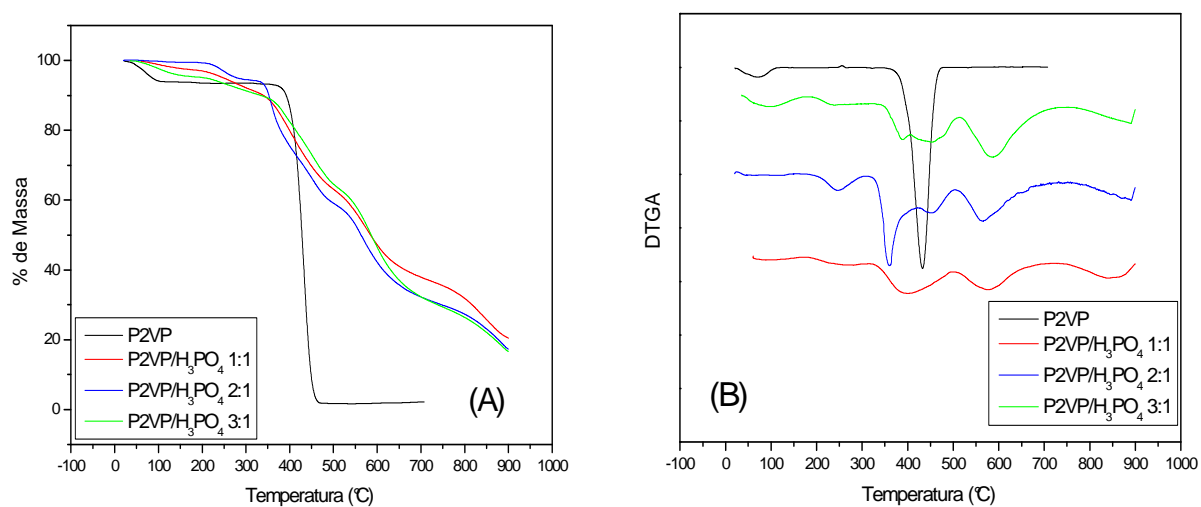
As próximas análises não foram realizadas com o polímero poli(4-vinilpiridina), devido ao fato dos filmes se apresentarem de difícil manuseio e higroscópicos, tornando-os, até então, não ideais para o prosseguimento do estudo.

## 5.2. Análise térmica

Nas Figuras 13 e 14 estão apresentadas as curvas de termogravimetria, bem como as curvas DTGA para os filmes do polímero P2VP com ácido oxálico e ácido fosfórico respectivamente. No caso do filme formado com ácido oxálico há duas etapas de perda de massa significativas, associadas às perdas do ácido oxálico, entre  $200$  e  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de um processo de degradação térmica do polímero P2VP, iniciado por volta de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para o filme formado com o ácido fosfórico, o processo de degradação térmica é mais complexo, envolvendo etapas de degradação do polímero P2VP e de espécies fosfato protonadas, apresentando massa residual muito significativa mesmo em temperaturas de ordem de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para ambos os filmes, uma perda de massa entre a temperatura ambiente e da ordem de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  devem estar associadas à presença de moléculas água na amostra.



**Figura 13** – (A) Curvas termogravimétricas para o polímero P2VP e P2VP/ácido oxálico em diversas proporções. (B) Derivadas das curvas termogravimétricas.

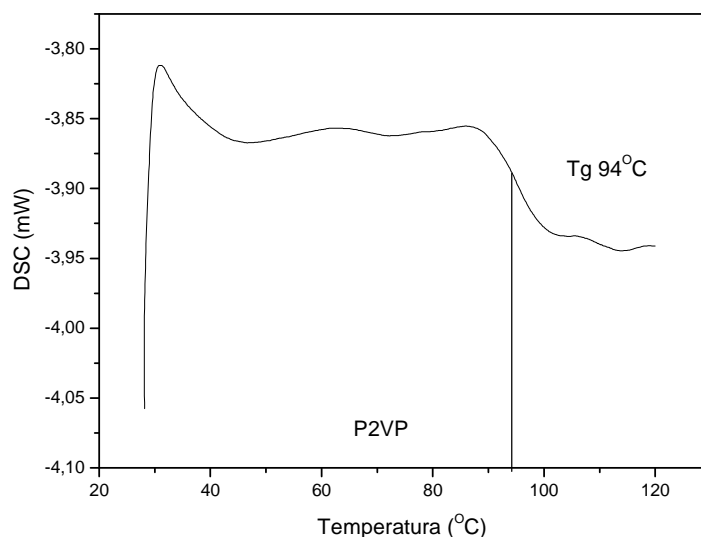


**Figura 14** – (A) Curvas termogravimétricas para o polímero P2VP e P2VP/ácido oxálico em diversas proporções e (B) Derivadas das curvas termogravimétricas.



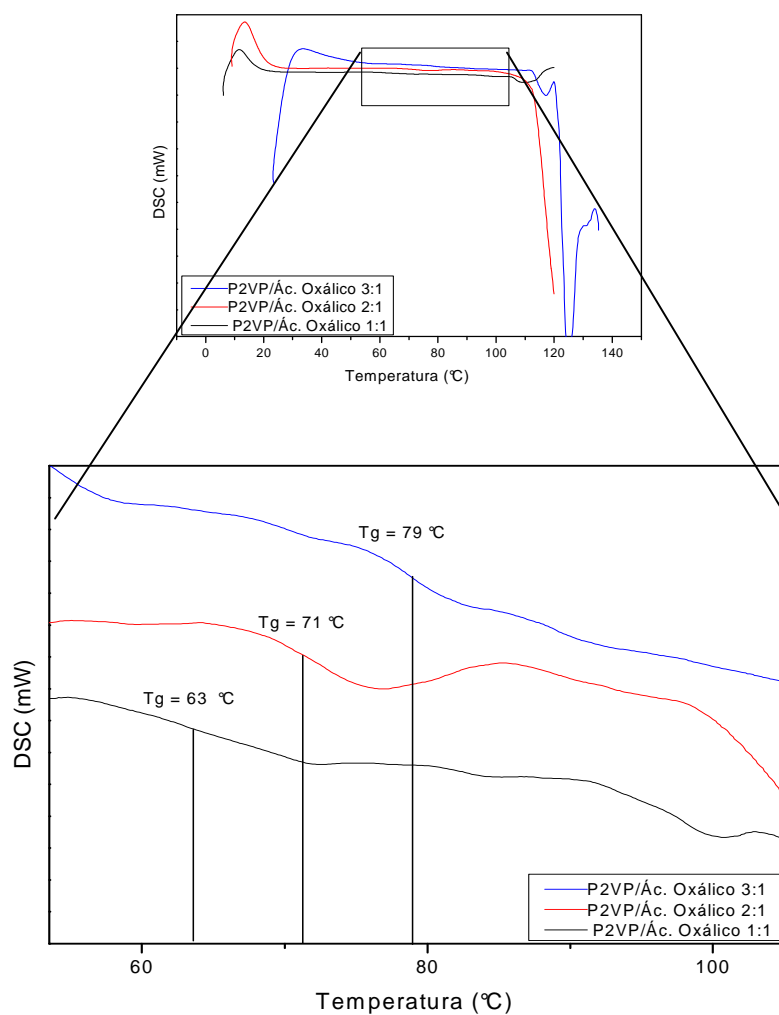
Na Figura 15 está representada a curva de calorimetria de varredura diferencial para o polímero P2VP puro, com valor da  $T_g$  de 94 °C.

Na Figura 16 estão apresentadas as curvas de calorimetria de varredura diferencial para os filmes P2VP/ácido oxálico em diversas proporções.



**Figura 15:** Curva de calorimetria de varredura diferencial para o polímero P2VP.

Observa-se um deslocamento nos valores das  $T_g$  com a composição do filme. Quanto maior a proporção em termos de ácido oxálico, maior a variação da  $T_g$  para valores de temperaturas menores. A interação do próton com o polímero e, conseqüentemente com a espécie aniônica gerada pela dissociação do ácido, provoca significativas variações no arranjo das cadeias poliméricas, tornando-as menos rígidas, mais afastadas e conseqüentemente valores de  $T_g$  menores são observados.



**Figura 16:** Curvas de calorimetria de varredura diferencial para os filmes P2VP/ácido oxálico nas proporções indicadas.

### 5.3. Testes de Solubilidade

Os resultados do teste de solubilidade estão descritos na Tabela 3 onde S = solúvel, PS= parcialmente solúvel, I = insolúvel, AH = alta higroscopicidade e U.R. = umidade relativa. As relações indicadas nas misturas água/etanol são mol/mol.

**Tabela 3** Valores dos testes de solubilidade.

<b>Filme</b>	<b>Água</b>	<b>Água/EtOH 20:80</b>	<b>Água/EtOH 15:85</b>	<b>Água/EtOH 10:90</b>	<b>EtOH</b>	<b>U.R. 100%</b>	<b>U.R. 57 %</b>
P2VP/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	S	PS	PS	PS	I	AH	I
P2VP/Ácido Oxálico	S	S	PS	PS	I	AH	I

Todas as soluções de água/etanol continham H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Os resultados dos testes de solubilidade e umidade relativa mostraram que os filmes têm alta higroscopicidade, são insolúveis em etanol e parcialmente solúveis mesmo em baixas concentrações de água. Isso tornou viável, para a análise de condutividade protônica, o uso de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup> em etanol e umidade relativa 57 %.

#### 5.4. Condutividade Elétrica

Na Tabela 4 estão mostrados os valores de resistividade e condutividade elétrica dos filmes.

**Tabela 4** Valores de condutividade elétrica.

<b>Proporção P2VP / Ácido Oxálico</b>	<b>Espessura do filme (mm)</b>	<b>Média da resistividade superficial (Ω.cm)</b>	<b>Condutividade superficial (S.cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Resistividade volumétrica (Ω.cm)</b>	<b>Condutividade volumétrica (S.cm<sup>-1</sup>)</b>
1:1	0,60	8,38.10 <sup>9</sup>	1,19.10 <sup>-9</sup>	2,64.10 <sup>6</sup>	3,77.10 <sup>-7</sup>
2:1	0,91	1,08.10 <sup>10</sup>	9,24.10 <sup>-11</sup>	5,95.10 <sup>6</sup>	1,67.10 <sup>-7</sup>
3:1	0,52	3,96.10 <sup>10</sup>	2,52.10 <sup>-11</sup>	3,02.10 <sup>7</sup>	3,30.10 <sup>-8</sup>

O polímero P2VP puro apresenta condutividade volumétrica de 1,5.10<sup>-12</sup> S.cm<sup>-1</sup>. A formação do filme em meio ácido provoca um aumento na condutividade na ordem de 10<sup>5</sup> nas proporções 1:1 e 2:1 e da ordem de 10<sup>4</sup> na proporção 3:1. Os aumentos foram significativos, contudo os valores observados da ordem de 10<sup>-7</sup>-10<sup>-8</sup> S.cm<sup>-1</sup> ainda são baixos

e não se caracterizam como material condutor de eletricidade, por isso são plenamente satisfatórios para o presente trabalho.

## 5.5. Condutividade Protônica

Na Tabela 5 estão mostrados os resultados de condutividade protônica para os filmes com o polímero P2VP.

**Tabela 5.** Valores de condutividade protônica para os filmes P2VP/oxálico e P2VP/fosfórico.

Filme:	<b>P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	P2VP/Ác.Oxálico	<b>P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	P2VP/Ác.Oxálico	<b>P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>
	<b>1:1</b>	2:1	<b>2:1</b>	3:1	<b>3:1</b>
Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> ):	<b>3,33.10<sup>-5</sup></b>	4,59. 10 <sup>-6</sup>	<b>6,33.10<sup>-6</sup></b>	1,74.10 <sup>-6</sup>	<b>3,75.10<sup>-6</sup></b>

Os resultados de condutividade protônica para os filmes P2VP/ácido mostraram que há um aumento na condutividade conforme a quantidade de ácido presente no filme é aumentada. Também foi observado que os filmes preparados com ácido fosfórico tem maiores valores de condutividade que os filmes preparados com ácido oxálico. O valor referenciado na literatura para a condutividade protônica da membrana Nafion é 8,8.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>, em meio de etanol/água<sup>18</sup>. Apesar deste valor ser da ordem de 10<sup>3</sup> vezes maior que o obtido pelo filme P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a comparação entre esses valores é prejudicada, pelo fato de que a condutividade dos filmes P2VP/ácido foram obtidos em etanol, sem a adição de água.

## 6) CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os filmes obtidos pela interação entre poli(2-vinilpiridina) ou poli(4-vinilpiridina) e o próton em meio ácido leva a formação de um material com algumas propriedades que são diferentes dos polímeros puros. E ainda que, essas propriedades, tais como estabilidade térmica e condutividades elétrica e protônica, dependem da natureza e concentração do ácido presente no filme.

A interação átomo de nitrogênio piridínico/próton provoca o deslocamento da banda de estiramento CN de  $1598\text{ cm}^{-1}$  para maiores números de onda e isso depende do ácido utilizado e de sua concentração, atingindo um valor de deslocamento máximo para a relação polímero/ácido de 1:1. Os ácidos fosfórico e oxálico mostraram-se mais adequados a esse tipo de estudo, devido às propriedades físicas do filme, comparados aos ácidos clorídrico, ácido sulfuroso e ácido nítrico, que resultaram em filmes muito higroscópicos e de difícil manuseio.

Os filmes obtidos com P2VP são estáveis até temperaturas da ordem de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  tornando o filme polimérico adequado aos estudos para uso como membrana para células à combustível. Para temperaturas acima de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a degradação térmica desses dois sistemas, com ácido oxálico e ácido fosfórico, ocorre por mecanismos diferentes. Os filmes obtidos com ácido oxálico mostraram duas etapas importantes no processo de degradação térmica, associadas às perdas do oxalato e do polímero. Já com ácido fosfórico, um número maior de etapas de degradação é observado, sendo essas degradações associadas à presença do ânion fosfato. Os resultados de calorimetria de varredura diferencial mostraram que a formação do filme provoca uma diminuição no valor da temperatura de transição vítrea do polímero, o que torna esses filmes menos rígidos com relação às cadeias poliméricas do P2VP.

Os testes de solubilidade e umidade relativa mostraram que, apesar do polímero ser praticamente insolúvel em água, ao ser protonado, mesmo à baixas concentrações de ácido, o mesmo torna-se solúvel, e ainda apresenta alta higroscopicidade, podendo ser exposto a uma umidade relativa de no máximo 57 % sem alterar o filme.

Os valores de condutividade elétrica indicam que os filmes conduzem pouca eletricidade. Os resultados de condutividade protônica dos filmes mostraram uma condutividade na ordem de  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>, com valor máximo de  $3,3.10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> para o filme P2VP/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1:1), e ainda que há um aumento na condutividade conforme a quantidade de ácido adicionada é aumentada .

## 7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) NARAYANAN, S. R.; YEN, SHIAO-PIN; LIU, L.; GREENBAUM, S. G. *Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells*. **J. Phys. Chem. B** 3942, 110(9), 2006.
- 2) CONCEICAO, T. F.; BARRA, G. M. O.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N. *Poly (ether ether ketone) derivatives: synthetic route and characterization of nitrated and sulfonated polymers*. **Materials Science & Engineering. C**, Biomimetic Materials, Sensors and Systems, 2008.
- 3) CONCEIÇÃO, T. F.; BERTOLINO, J. R.; BARRA, G. M. O.; MIRESKI, S. L.; JOUSSEF, A. C.; PIRES, A. T. N. *Preparation and characterization of poly (ether ether ketone) derivatives*. **Journal Brazilian Chemical Society**, 19 (1), 111-116, 2008.
- 4) BÖDDEKER, K. W.; PEINEMANN, K. -V.; NUNES, S. P. *Membranes in Fuel Cells*. **Journal of Membrane Science**, 185 (2001) 1.
- 5) MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1988.
- 6) STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: An Introduction**, Oxford, Oxford University Press, 1999.
- 7) FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**, 11ed., London, Cornell University Press, 1981.
- 8) SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. L.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of organic compounds**, 3 ed., New York, John Wiley e Sons, 1974.

- 9) NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds**, New York, John Wiley e Sons, 1986.
- 10) HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis**, Grã-Bretanha, John Wiley & Sons, 3 ed., 1994.
- 11) CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; GILBERTO, O. C. *A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas*. **Química Nova**. Vol. 18, nº 3, 1995.
- 12) IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. *Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica*. **Cerâmica**, 26, 17, 1980.
- 13) BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications**. New York: Chapman and Hall, 1988.
- 14) GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. *Medidas de Resistividade Elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente*. **Química Nova** Vol. 25, nº 4, 639-647, 2002.
- 15) KHAN, A.A.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S. *Solid polymer electrolyte membranes or fuel cell application*. **Journal of Membrane Science**, 259, 10-26, 2005.
- 16) SLADE, S.; CAMPBELL, S.A.; RALPH, T.R.; WALSH, F.C. *Ionic conductivity of an extruded nafion 11000 EW series of membranes*. **Journal of The Electrochemical Society**, 149 (12), A1556-A1564, 2002.
- 17) SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**, Thonson, 8º Edição, Apêndice 3.
- 18) SLADE, S.; S. CAMPBELL, A.; RALPH, T. R.; WALSHC, F. C. *Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes*. **Journal of The Electrochemical Society**, 149 (12) A1556-A1564 (2002).